

**PRIORI  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**INPI**  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REC'D 18 OCT 1999

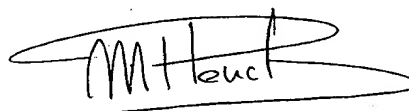
WIPO

PCT

EP 99/06581

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **27 AOUT 1999**Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets**Martine PLANCHE****INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE****SIEGE**26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (uspio)**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

09 SEP. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT ST

98 11396

DATE DE DÉPÔT

09 SEP. 1998

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

numéro

B16905 SZ/LD

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Catalyseur bifonctionnel polyvalent et procédés d'obtention d'un tel catalyseur

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Forme juridique

Etablissement Public  
à caractère scienti-  
fique, culturel et  
professionnel

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

4 rue Blaise Pascal  
67000 STRASBOURG

Pays

FR

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

L. NUSS C.P.I. (B. MDM) n° 92-1184

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

M.C. JACQUEMIN

**Division Administrative des Brevets**

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° d'enregistrement national

98 11396

**Titre de l'invention :**

Catalyseur bifonctionnel polyvalent et procédés d'obtention d'un tel catalyseur

**Le(s) soussigné(s)**

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

(Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel)

4 rue Blaise Pascal

67000 STRASBOURG

FRANCE

**désigne (ou) en tant qu'inventeur (s)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1. KATRIB Ali  
20 rue d'Oslo  
67000 STRASBOURG  
FRANCE
2. MEY Damien  
54 rue de la Ganzau  
67100 STRASBOURG  
FRANCE
3. MAIRE Gilbert  
28 rue Kellermann  
67500 HAGUENAU  
FRANCE

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le Président de L'U.L.P.

J.Y. MERINDOL

par délégation

Le Vice-Président Recherche  
et Formation Doctorale

B. EHRESMANN

27 NOV. 1998



# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
7, 12, 13, 16			RM	8/12/98	GS - 15 DEC. 1998

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

## DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine de la catalyse, en particulier celui de la catalyse hétérogène.

Elle a pour objet un système catalytique à base d'oxydes métalliques du type  $\text{MO}_2$ .

5 Elle a également pour objet un procédé d'obtention de tels systèmes catalytiques ainsi que l'application de ces systèmes dans l'industrie chimique, en particulier en pétrochimie, dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse des composés organiques saturés et/ou insaturés.

10 Dans l'industrie chimique, la plupart des réactions sont accélérées par des catalyseurs qui ont pour fonction de permettre le déroulement de celles-ci, dans des conditions de température et de pression économiquement rentables.

On connaît déjà, dans le domaine de la catalyse hétérogène (ou catalyse de contact), quatre grandes classes de catalyseurs :

- 15
- les métaux purs (4e, 5e, et 6e périodes des métaux de transition),
  - les oxydes de métaux de transition ou de certains éléments lourds présentant plusieurs degrés d'oxydation stables,
  - les oxydes solides des métaux des deux premières colonnes I A et II A du tableau périodique (oxydes basiques), et

20

  - des métaux et non-métaux légers des colonnes III B, IV B et V B (oxydes acides).

25 A l'intérieur de ces différentes catégories, on peut encore distinguer, de par leur mode de mise en forme, deux sous-catégories : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés, c'est-à-dire dont la phase active est déposée sur un support.

Dans l'industrie chimique en général, les oxydes acides (alumine, silice, souvent associées, zéolithes) catalysent principalement les réactions de déshydratation et d'hydratation, d'isomérisation, d'alkylation et de craquage des molécules organiques.

30 Certains oxydes peuvent catalyser en même temps des réactions redox et des réactions acido-basiques : ce sont des catalyseurs bifonctionnels (reformage des essences, synthèse du butadiène).

Dans l'industrie pétrochimique en particulier, l'emploi de catalyseurs dans les procédés d'isomérisations permet l'obtention de coupes d'hydrocarbures ayant un indice d'octane suffisamment élevé pour être directement utilisables.

5 Cependant, les catalyseurs actuellement utilisés pour les types de réactions citées ci-dessus présentent encore beaucoup trop d'inconvénients, dont certains majeurs.

En effet, une grande partie des catalyseurs connus incorporent des métaux nobles tels que, notamment, le platine, le palladium ou l'iridium. La teneur, même minime, en de tels métaux des catalyseurs connus ainsi que les  
10 difficultés de leur recyclage expliquent les prix élevés voire prohibitifs de tels systèmes.

De plus, les recherches visant à remplacer les métaux nobles par des métaux moins coûteux pour obtenir de nouveaux composés catalytiques efficaces n'ont pas apporté de solutions entièrement satisfaisantes à ce jour.

15 En particulier, les catalyseurs métalliques supportés, bien connus pour leur activité en terme d'hydrogénolyse et d'isomérisation, ont fait l'objet d'études sur la substitution des métaux nobles par, notamment, des oxydes de métaux de transition.

Toutefois, les performances physico-chimiques en termes de  
20 conversion, de sélectivité, de durée de vie et de recyclabilité des catalyseurs proposés au terme de ces études ne sont toujours pas à la hauteur des attentes des industriels, ce qui est d'autant plus dommageable que bon nombre de ces nouveaux catalyseurs ne sont souvent utilisables que pour une quantité restreinte de composés et ne catalysent qu'un certain nombre de réactions spécifiques. De  
25 plus, le développement d'un catalyseur sur mesure est généralement aléatoire, long et coûteux.

En ce qui concerne les catalyseurs bifonctionnels, il faut noter que le caractère acide est apporté par le support, qui est à l'heure actuelle généralement une alumine acide ou chlorée, voire une zéolithe, alors que le caractère métallique  
30 est apporté par le métal déposé. La présence obligatoire de deux substances actives différentes entraîne à son tour des problèmes d'autant plus importants que ces substances actives sont différentes, tels que des problèmes de fabrication (surcoût, incompatibilité entre les matériaux ou leurs traitements...), d'utilisation (domaines de stabilité ou d'utilisation optimale incompatibles...), etc.

35 Des propriétés de craquage ont déjà été mises en évidence pour les carbures de tungstène et de molybdène, ainsi que pour les métaux correspondants (A. Katrib et al., Catal. Let. 38 (1996) 95), et il a été montré que l'introduction

d'oxygène semblait conduire à la formation d'oxycarbures de type  $WO_xC_y$  apportant une fonction isomérisante supplémentaire.

Une identification, notamment par spectroscopie de photoémission X, des espèces effectivement actives, a permis d'établir que seuls  
5  $MoO_2$  et  $WO_2$  avaient une activité isomérisante (A. Katrib et al., J. Electron. Spectro. Relat. Phenomena 76 (1995) 195, et J. Chim. Phys. 94 (1997) 1923). Par ailleurs, l'existence de l'espèce oxycarbure,  $WO_xC_y$  a pu être écartée. Il a été montré que le métal W ou Mo offrait des possibilités de craquage, alors que les espèces  $WO_3$  et  $MoO_3$  étaient catalytiquement inactives vis-à-vis des  
10 hydrocarbures saturés.

Certains travaux réalisés sur les mêmes catalyseurs déposés sur alumine (W. Grünert et al. Catal. 107 (1987) 522) ont montré que cette dernière stabilisait fortement l'oxyde  $WO_3$ . Il est donc difficile de former  $WO_2$ , qui est responsable de l'activité catalytique, sur un tel support, en particulier à cause de  
15 l'interaction entre les électrons libres de l'oxyde  $WO_2$  et ceux de l'oxygène du support.

Dans les catalyseurs d'isomérisation, on peut citer notamment les travaux de Martin, Marci et al. (C. Martin et al. Catal. Let. 49 (1997) 235) qui décrivent l'ensemble des techniques expérimentales permettant de caractériser ce  
20 type de catalyseurs. De plus, Vermaire et Van Berge (J. catal. 116 (1989) 309) ont orienté leurs travaux sur la préparation de catalyseurs d'isomérisation, soulignant entre autres l'influence du pH, qui reste cependant beaucoup moins importante sur  $TiO_2$  que sur  $Al_2O_3$ . Ces derniers ont, par ailleurs, proposé un mécanisme permettant d'interpréter la stoechiométrie 1:1 lors de l'adsorption de l'oxyde  $WO_3$  sur des sites de type Ti-O-Ti, et ont montré l'importance d'une monocouche de  
25  $WO_3$  déposée sur  $TiO_2$ . Celle-ci correspond, selon eux, à la charge maximale de tungstène que peut accumuler  $TiO_2$  lorsqu'il est placé, pour l'imprégnation, dans une solution de précurseur à pH = 2. Rondon, Houlla et Hercules ont cependant établi que cette charge maximale dépendait du pH de la solution d'imprégnation  
30 (Surf. Interface Anal. 26 (1998) 329).

Les travaux de Yamaguchi, Tanaka et Tanabe (J. Catal. (1980) 442) ont montré que l'activité des catalyseurs à base de tungstène considérés, atteignait une valeur limite, pour une teneur initiale en  $WO_3$  de 8 % (molaire). Cette quantité correspond en fait au triple de la monocouche identifiée précédemment.  
35 Ils ont de plus corrélié cette activité à l'acidité qui survient lors du mélange des deux oxydes  $TiO_2$  et  $WO_3$ . Cette acidité, au sens de Lewis, est interprétée par l'accumulation de charges électriques positives sur le tungstène, selon la théorie



établie par Tanabe et al. (Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 1064). Il est alors possible, en présence d'eau, d'accéder à une acidité de Brönsted.

Enfin, Hino et Arata (Bull. Chem. Soc. Japan 67 (1994) 1472), ont préparé des superacides solides, par imprégnation d'hydroxydes de titane par  $\text{WO}_3$ . Il ne s'agit pas à proprement parler du dépôt de  $\text{WO}_3$  sur un support 5 puisque le support ( $\text{TiO}_2$ ) est obtenu par calcination de l'hydroxyde correspondant, après imprégnation de l'espèce tungstique. L'application de ces catalyseurs pour les réactions d'isomérisation n'y est pas envisagée.

Le problème posé à la présente invention consiste donc à fournir un 10 catalyseur bifonctionnel bon marché, qui soit à la fois stable, polyvalent et performant.

A cet effet, elle a pour objet un catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en  $\text{TiO}_2$ , un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type  $\text{MO}_2$  obtenus par réduction du ou des oxydes  $\text{MO}_3$  15 correspondants. Préférentiellement, le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

L'invention sera mieux comprise, grâce à la description ci-après, qui se rapporte à des modes de réalisation préférés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, et expliqués avec référence aux dessins schématiques annexés, dans 20 lesquels :

la figure 1 représente, de manière schématique, un exemple d'installation de préparation et d'étude d'un catalyseur selon l'invention, dénommé ci-après "bâti catalytique" ;

la figure 2 représente un diagramme montrant l'activité comparée du 25 mélange mécanique non calciné et calciné des catalyseurs C1 et C2 en fonction du temps de réduction (molécule sonde : méthyl-2 pentane) et ;

la figure 3 représente un diagramme montrant le palier d'activité et la stabilisation du catalyseur C4 (tests réalisés avec le méthyl-2 pentane).

Conformément à l'invention, le catalyseur bifonctionnel polyvalent 30 est formé par un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type  $\text{MO}_2$  déposés sur un support en  $\text{TiO}_2$ , le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_2$  étant obtenus par réduction du ou des oxydes  $\text{MO}_3$  correspondants.

Le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  sont 35 préférentiellement choisis dans le groupe formé par W et Mo de sorte que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène  $\text{WO}_2$  ou le dioxyde de molybdène  $\text{MoO}_2$ . Bien entendu, des mélanges entre les oxydes de tungstène et de molybdène précités sont possibles.

Il a été trouvé de manière surprenante et inattendue, qu'une réduction in situ de l'oxyde de départ, qu'il s'agisse de  $\text{MO}_3$  ou de  $\text{MO}_2$ , est toujours nécessaire pour observer une activité catalytique. En effet, même en partant du dioxyde ou du métal M pur, il existe toujours une pellicule de trioxyde en surface qu'il est nécessaire de réduire pour observer une activité catalytique.

A titre d'exemple non limitatif, l'activité isomérisante de  $\text{WO}_2$  peut ainsi être interprétée par le caractère bifonctionnel de cette espèce, analogue à celui des catalyseurs métalliques supportés.

En effet, cet oxyde se comporte comme le platine supporté sur une alumine acide, l'espèce  $\text{W}^{4+}$  ( $\text{WO}_2$ ) possédant deux électrons libres, contrairement à  $\text{W}^{6+}$ .

Les deux électrons libres précités conduisent, d'une part, à la formation de liaisons  $\sigma$  entre les entités  $\text{WO}_2$  et donc à un alignement des atomes de tungstène. D'autre part, ils conduisent à la formation de liaisons  $\pi$  entre deux atomes de tungstène dans deux sites  $\text{WO}_2$  voisins. La délocalisation de ces électrons  $\pi$  confère à l'oxyde son caractère métallique, ce qui permet les fonctions d'hydrogénation et/ou de déshydrogénation et la dissociation de l'hydrogène (molécule de dihydrogène  $\text{H}_2$ ).

Les électrons libres précités peuvent être mis en évidence par une présence de densité d'état au niveau de Fermi sur les spectres de spectroscopie de photoémission UV ou X. Il est ainsi possible de distinguer deux longueurs de liaison W-W différentes dans  $\text{WO}_2$ , selon qu'il existe ou non une liaison  $\pi$  entre ces deux atomes. Par ailleurs, la protonation des atomes d'oxygène de surface conduit à la formation de sites acides (au sens de Brönsted) au sein du matériau : ceux-ci assurent les fonctions d'isomérisation, c'est-à-dire le déplacement de chaînes hydrocarbonées.

Le choix de  $\text{TiO}_2$  comme support est essentiel au sens de la présente invention et apporte de nombreux avantages importants aux composés catalytiques de la présente invention.

En effet, le dioxyde de titane se présente sous deux variétés cristallines (A. D. Wadsley, rev. Pure Appl. Chem. 5 (1955) 165), respectivement dénommées anatase et rutile, qui correspondent chacune à un empilement tétragonal, mais de paramètres de maille différents.

Or, les inventeurs ont constaté que la forme rutile correspondait également à la structure cristalline de  $\text{WO}_2$  (structure rutile déformée). Ainsi les deux oxydes,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_2$  présentent sensiblement la même structure cristalline avec des paramètres géométriques voisins.

Conformément à la présente invention, le ou les oxydes métalliques  $\text{MO}_3$  réduits en  $\text{MO}_2$  peuvent être déposés sur le support en  $\text{TiO}_2$  seul, ou sur un support en  $\text{TiO}_2$ , lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ .

5           Ainsi par exemple, on prévoit de déposer le dioxyde de titane, dont la surface spécifique lorsqu'il est utilisé seul est de l'ordre de  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  et qui sert de support aux oxydes métalliques, préférentiellement sur de la silice  $\text{SiO}_2$  ou de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ces substrats ayant des surfaces spécifiques de l'ordre de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10           L'activation du catalyseur, par le biais de la réduction de l'oxyde  $\text{MO}_3$  en oxyde  $\text{MO}_2$ , est un second élément essentiel de la présente invention.

En effet, initialement, le métal, par exemple le tungstène, est présent sous forme de trioxyde  $\text{MO}_3$  (inactif) sur tous les catalyseurs préparés. Ces derniers nécessitent donc une réduction sous hydrogène du trioxyde  $\text{MO}_3$  en  $\text{MO}_2$ , afin d'activer le catalyseur. Cette réduction peut être réalisée directement sur le bâti catalytique 1, tel que représenté schématiquement à la figure 1 annexée.

15           Sur cette figure 1, on voit que les gaz utilisés sont initialement purifiés, en circulant sur un premier piège 2, qui réduit les éventuelles traces d'oxygène en eau, cette dernière étant ensuite piégée en passant sur une zéolithe. Les débits sont régulés à l'aide de débitmètres volumiques 3 de type "tylan" et un débitmètre de Brookes 4 permet un contrôle supplémentaire.

20           Le flux gazeux circule tout d'abord à travers les compartiments de référence des catharomètres 5, 5'. Il traverse ensuite un second piège 6, réfrigéré par exemple à l'azote liquide, au passage duquel se fait l'injection éventuelle d'un hydrocarbure destiné à être transformé dans une réaction catalysée par le catalyseur de la présente invention. Le mélange ainsi constitué passe ensuite sur le catalyseur 7, placé dans un four 8. Le passage sur le catalyseur est repéré par deux catharomètres 5, 5', placés respectivement avant et après le four 8. A la sortie du four 8, un hydrogénateur 9, comportant du platine Adams 10 chauffé, permet de ne diriger que des hydrocarbures saturés vers le chromatographe 11 par le biais de la vanne 12. Les paramètres physiques de la réaction de réduction (température et pression) sont mesurés par les thermocouples T et les capteurs de pression P. L'ensemble du dispositif 1 est géré par un ordinateur 13 relié à un moyen 14 d'enregistrement des données.

35           Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre  $380$  et  $550^\circ\text{C}$ , pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz

compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min, et contenant en volume entre 90 % et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène. Dans ces conditions, l'activité catalytique apparaît à partir de 6 heures de réduction.

- 5 Dans un autre mode de réalisation, particulièrement pratique pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur. A titre d'exemples non limitatifs, de tels composés
- 10 hydrocarbonés gazeux destinés à réagir avec ledit catalyseur peuvent être le méthyl-2 pentane, le n-heptane, le méthyl-4 pentène-1...

Egalement à titre d'exemple, le composé hydrocarboné gazeux peut être présent dans le mélange sous une pression partielle comprise entre 5 torrs et 15 torrs, de préférence égale à 6 torrs.

- 15 D'une manière avantageuse, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sont déposés en couches atomiques sur le matériau support avant d'être réduits en  $\text{MO}_2$ , cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

- Pour obtenir les meilleurs résultats catalytiques possibles en termes de sélectivité et de conversion, le nombre de couches atomiques de  $\text{MO}_2$  présentes
- 20 sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5. Ceci correspond dans la pratique à des catalyseurs contenant de 5,4 à 27 % en masse de  $\text{MoO}_3$ , soit l'équivalent de 4,8 à 24 % en masse de  $\text{MoO}_2$  ou entre 6 et 30 % en masse de  $\text{WO}_3$ , soit l'équivalent de 5,7 à 28 % en masse de  $\text{WO}_2$ .

- Conformément à une première variante de réalisation, un catalyseur
- 25 selon l'invention est obtenu par simple mélange mécanique de  $\text{MO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ .

Ainsi, selon un premier procédé d'obtention conforme à la présente invention, on effectue les étapes suivantes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes  $\text{MO}_3$  avec du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique
- 30 plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ , ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25%, et préférentiellement égale à 22 %,
- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  ainsi déposés en oxydes  $\text{MO}_2$  correspondants par passage d'un flux gazeux contenant
- 35 au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_3$ .

De cette manière, l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes  $\text{MO}_3$  se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  broyés avec le  $\text{TiO}_2$  ou

le  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$  (par exemple,  $\text{SiO}_2$ ) qui joue le rôle de support.

On décrira ci-après, de manière plus précise, un exemple de procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'invention par mélange mécanique de  $\text{WO}_3$  avec  $\text{TiO}_2$ .

Le catalyseur est obtenu en broyant au mortier un mélange de trioxyde de tungstène calciné pendant 16 heures à 500 °C et de dioxyde de titane (P25 - Degussa).

Caractéristiques du support ( $\text{TiO}_2$ ) :

Volume poreux = 0,0005 l/g

Surface spécifique = 50 m<sup>2</sup>/g

Un premier catalyseur C1 a été préparé, dont la teneur en tungstène correspond à une monocouche atomique de  $\text{WO}_3$  déposée sur  $\text{TiO}_2$ . La quantité de  $\text{WO}_3$  nécessaire est déterminée à partir des paramètres de la maille cristalline de  $\text{WO}_3$  selon les valeurs indiquées dans le tableau 1 suivant :

	Masse [g]	Teneur finale en oxyde (% mass. / % mol.)	Masse de métal (W/Ti) [g]	Teneur en métal (% mass.)
$\text{TiO}_2$	1	92,85 % / 97,5 %	0,599	55,66 %
$\text{WO}_3$	0,077	7,15 % / 2,5 %	0,061	5,67 %
Total	1,077	100 %		

Tableau 1 : Teneurs en oxydes et en métal prévues pour le catalyseur C1.

Un second catalyseur C2 a été préparé en calcinant le précédent (catalyseur C1) pendant 16 heures à 500 °C. Ce traitement de calcination est similaire à celui de la calcination consécutive à l'imprégnation qui sera décrite plus loin. L'étude de ces catalyseurs a permis de mettre en évidence les modifications qui peuvent survenir lors de cette étape de calcination : frittage ou diffusion des espèces à l'état solide (voie céramique).

Dans un second mode de réalisation pratique préférentiel, le catalyseur selon la présente invention est un catalyseur déposé sur un support.

Le procédé d'obtention d'un catalyseur selon ce mode de réalisation est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- laver le support brut, le sécher puis le calciner,
- broyer le solide obtenu, puis le tamiser,

-déposer l'oxyde ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sur le matériau support constitué par du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ , par imprégnation dudit matériau support avec une solution d'un ou plusieurs sels du métal M,

5                   - calciner le produit obtenu pour donner lieu à la formation du ou des oxydes  $\text{MO}_3$ , et

                  - réduire, de préférence à  $510^\circ\text{C}$ , le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  en oxydes  $\text{MO}_2$  correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_3$ .

10                Dans un mode préféré, seules les particules de diamètre compris entre  $80\text{ }\mu\text{m}$  et  $400\text{ }\mu\text{m}$  sont conservées à l'issu du tamisage.

                  Conformément à une caractéristique de l'invention, l'imprégnation du ou des sels du métal M se fait pendant 2 à 4 heures, de préférence 3 heures, à une température comprise entre  $50^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ , de préférence à  $70^\circ\text{C}$ .

15                Conformément à une autre caractéristique de l'invention, on utilise comme sel de tungstène ou de molybdène pour l'obtention de  $\text{WO}_3$  puis  $\text{WO}_2$  ou de  $\text{MoO}_3$  puis  $\text{MoO}_2$ , préférentiellement du  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$  respectivement du  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ .

20                Comme il sera détaillé ci-après, l'imprégnation du matériau support peut se faire à pH contrôlé ou pas. Par ailleurs, selon une autre caractéristique de l'invention, l'imprégnation du matériau support se fait à pH constant compris entre 1 et 4, de préférence à un pH égal à 2.

25                Selon la variante de réalisation la plus préférée qui sera détaillée plus loin, il peut être prévu que la solution de sel de métal soit en excès par rapport au support qui doit être imprégné, ledit excès étant évaporé après l'imprégnation dans une étuve à une température comprise entre  $80^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ , de préférence à  $100^\circ\text{C}$ , pendant 10 à 14 heures, de préférence pendant 12 heures.

30                Pour tous les procédés d'obtention de la présente invention, le nombre de couches atomiques d'oxyde(s)  $\text{MO}_3$  déposées sur le matériau support est avantageusement compris entre 1 et 8, et de préférence égal à 5 et comme pour les catalyseurs, le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  dans les procédés selon la présente invention sont préférentiellement choisis dans le groupe formé par W et Mo.

35                Dans les procédés connus d'imprégnation à sec, on dissout le précurseur dans une solution qui occupe exactement le volume poreux du support traité. Compte tenu des faibles masses de  $\text{TiO}_2$  utilisées, ainsi que du faible volume poreux de  $\text{TiO}_2$  ( $0,5\text{ cm}^3/\text{g}$ ) un nouveau procédé d'obtention d'un

catalyseur par la mise en oeuvre d'une technique d'imprégnation par excès a été mis au point dans le cadre de la présente invention.

Un tel procédé d'imprégnation par excès de solution est décrit dans les travaux de Wang et Hall (J. Catal. 77 (1982) 232). Il consiste à éliminer par filtration l'excès de solution contenant le précurseur du tungstène (paratungstate d'ammonium) et qui a été mise en contact avec le support.

Cependant, les inventeurs ont trouvé que seule une imprégnation réalisée à un pH suffisamment acide, permet d'observer une activité catalytique significative pour les produits catalytiques issus de ce procédé.

On décrira ci-après de manière plus précise un exemple de procédé de préparation d'un catalyseur de tungstène supporté par imprégnation humide à pH non contrôlé.

Dans ce procédé, la solution contenant le précurseur occupe un volume bien supérieur au seul volume poreux. Les quantités de paratungstate d'ammonium nécessaires au dépôt d'une et de cinq monocouches atomiques de WO<sub>3</sub> respectivement, ont ainsi été dissoutes dans de l'eau distillée, les solutions ainsi obtenues étant alors mises au contact de TiO<sub>2</sub>. Deux cas de figure se présentent alors.

Pour le catalyseur C3 sur lequel on souhaitait déposer une monocouche atomique, l'excès de solution a été éliminé par filtration. Le catalyseur a ensuite été séché à l'étuve (110 °C), puis calciné à 500 °C.

Pour le second catalyseur C4 sur lequel on souhaitait déposer l'équivalent de cinq couches, la solution d'imprégnation a été éliminée par évaporation. Ceci correspond à la variante préférée du procédé d'imprégnation dérivé de celui proposé par Ipatieff et al. Le catalyseur a ensuite été traité comme le précédent (séchage et calcination). Le tableau 2 suivant donne, à titre d'exemple, les quantités utilisées pour le catalyseur C4.

	Masse (oxydes) [g]	Teneur (oxydes)	Masses (métal) [g]	Teneur (métal)
TiO <sub>2</sub>	1	72,2 %	0,599	43,24 %
WO <sub>3</sub>	0,385	27,8 %	0,305	22,06 %
Total	1,385	100 %		

Tableau 2 : Teneurs en oxydes et en métaux prévues pour le catalyseur C4

On a constaté pour C3 que les teneurs en tungstène théoriques n'ont été que partiellement atteintes : l'écart mesuré entre la teneur en métal souhaitée, et la teneur réellement atteinte permet de tenir compte des pertes dues à la mise en oeuvre de ce mode de réalisation lors de la prochaine préparation.

5 Une autre technique d'imprégnation, par excès de solution mais à pH contrôlé, est dérivée des travaux de Rondon et al. ainsi que de ceux de Wang et Hall.

On décrira ci-après de manière plus précise un exemple de procédé de préparation d'un catalyseur de tungstène supporté par imprégnation humide à  
10 pH contrôlé.

Préparation du support : le support brut est tout d'abord lavé. Il est ensuite séché, puis calciné à 500 °C. Le solide obtenu est broyé au mortier ; seules les particules de diamètres compris entre 80 et 400 µm sont conservées.

Imprégnation : le précurseur du tungstène utilisé est le paratungstate  
15 d'ammonium (Prolabo) :  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . L'utilisation de ce sel permet de conduire uniquement à la formation de  $\text{WO}_3$  après calcination.

Deux solutions de paratungstate d'ammonium 0,005 M, dont les pH initiaux ont été ajustés à 4 et à 2 respectivement, par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{HNO}_3$  4M ont été préparées. 40 ml de chacune des deux solutions ont été mis en contact,  
20 à température ambiante et sous agitation pendant 5 heures, avec 800 mg de  $\text{TiO}_2$  préparé comme ci-dessus.

On a veillé à ce que les valeurs initiales des pH de chaque solution soient conservées pendant toute la durée de l'imprégnation. Après la période d'imprégnation d'environ 3 heures à 70 °C, l'excès de solution a été éliminé par  
25 évaporation, et les catalyseurs séchés à l'étuve à une température d'environ 100 °C à 110 °C pendant environ 12 heures. Ils ont ensuite été calcinés pendant 15 à 16 heures à 500 °C. On obtient à partir de la deuxième solution (pH égal à 2), après réduction à 510 °C pendant 40 heures, le catalyseur C4.

Il faut également noter que dans ces conditions, la concentration en  
30 métal de la solution de précurseur métallique varie peu au cours de l'imprégnation. On peut noter, à titre indicatif, que la fixation d'une monocouche atomique de  $\text{WO}_3$  conduit à un appauvrissement en tungstène de la solution de paratungstate d'ammonium d'environ 10 %.

Les meilleurs résultats catalytiques ont été relevés sur les catalyseurs  
35 imprégnés par le procédé dérivé du procédé "Ipatieff" (J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 533), dans lequel l'excès de solution est éliminé par évaporation.



Bien entendu, un catalyseur à base de molybdène peut être obtenu sur le même schéma que celui utilisé dans l'exemple du catalyseur à base de tungstène.

#### Tests catalytiques

5 Afin d'évaluer les capacités des catalyseurs synthétisés, des tests catalytiques ont été effectués sur le bâti représenté schématiquement sur la figure 1, ce bâti servant également dans la réduction des oxydes.

Un hydrocarbure comme le méthyl-2 pentane a été utilisé comme molécule sonde pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise. La réaction a toujours été effectuée à 350 °C, 10 excepté dans le cas où la réduction a eu lieu à une température inférieure : dans ce cas, la température de réaction était la température de réduction.

L'hydrocarbure éventuellement ajouté au flux d'hydrogène est injecté dans un piège réfrigéré à l'anisole fondant (-37,5 °C), ce qui permet d'assurer une 15 pression partielle en hydrocarbure d'environ 5 torrs. Le flux d'hydrogène utilisé était de 0,03 l/min, de façon à assurer un temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur d'environ 6 minutes.

En sortie du réacteur, le mélange d'hydrogène et d'hydrocarbure est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en ligne. A cette fin, une 20 colonne capillaire de 50 m de long et de 0,53 mm de diamètre intérieur a été employée. Celle-ci est éluée à l'hélium (0,00122 l/min, soit une vitesse linéaire de 0,0927 m/s), la phase stationnaire étant constituée de diméthylpolysiloxane.

Le programme de température appliqué à la colonne comprend un premier palier de 20 mn à 35 °C, suivi d'une montée en température linéaire à 25 °C/min, puis un troisième palier à 110 °C pendant 30 min. 25

Le chromatographe utilisé est muni d'un détecteur à ionisation de flamme, alimenté par un mélange air/hydrogène, et stabilisé à 200 °C, alors que l'injecteur est maintenu à 150 °C.

Le spectre obtenu par CPG est ensuite dépouillé afin de permettre le 30 calcul des distributions des produits, de la sélectivité et de l'activité, ainsi que des vitesses de réaction.

#### Etude des catalyseurs C1 et C2 obtenus par mélange mécanique (teneurs en tungstène correspondant à une monocouche de WO<sub>3</sub> sur TiO<sub>2</sub>)

L'étude du comportement des catalyseurs, auxquels ont été appliqués 35 des paliers d'une heure à des températures croissantes, montre qu'une activité significative n'est observable qu'à une température de réduction de 460 °C. Les catalyseurs ont donc été étudiés en fonction du temps de réduction à 460 °C. Les

courbes de la figure 2 rassemblent l'essentiel des résultats concernant le catalyseur avant et après calcination pendant 12 h à 500 °C.

La figure 2 montre également l'influence de l'étape de calcination dans la préparation du catalyseur, qui est responsable d'une baisse de l'activité pour des temps de réduction importants. Toutefois, les deux catalyseurs C1 et C2  
5 présentent une sélectivité en isomérisation très élevée proche de 90 %.

Etude du catalyseur supporté C3 (dépôt de l'équivalent d'une monocouche de WO<sub>3</sub>), obtenu par imprégnation à pH non contrôlé.

Comme dans les cas précédents, le catalyseur a tout d'abord été  
10 soumis à des paliers d'une heure à des températures croissantes. Le catalyseur a ainsi été testé dans une gamme de températures, variant de 380 °C à 700 °C. Toutefois, les inventeurs n'ont pas relevé de valeurs de conversion comparables à celles obtenues pour le catalyseur C4 étudié ci-après.

A ce sujet il convient d'observer que le fait d'opérer à des  
15 températures aussi élevées que 700 °C peut conduire à l'obtention de TiO<sub>2</sub> sous forme rutile.

Etude du catalyseur supporté C4, obtenu par imprégnation à pH contrôlé et évaporation de l'excès de solution.

Des tests (cf. figure 3) ont aussi été réalisés sous flux d'hydrogène,  
20 sur 50 mg de catalyseur, et en imposant une pression partielle de méthyl-2 pentane (molécule sonde) de 6,7 torrs. La température de réaction de départ était de 350 °C. Dans un premier temps, l'évolution de la surface en fonction du temps de réduction jusqu'à 2400 minutes a été étudiée. Sur la figure 3, certains points de mesure correspondent à une température de réduction différente de 460 °C, cette  
25 température étant alors reportée sur le graphique.

Dans un deuxième temps, l'activité lors de paliers successifs, à des températures décroissantes de 510 °C à 250 °C a été mesurée.

Par ailleurs, l'activité du catalyseur C4 a également été testée à différents stades du processus, pour l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 (cf.  
30 tableau 4).

Lorsque la charge métallique est portée à 22 % de tungstène, soit l'équivalent de cinq couches atomiques (catalyseur C4), les valeurs observées sont respectivement de 8 % et 95 %, pour la conversion et la sélectivité. A charge métallique égale, l'imprégnation du support à pH acide permet d'augmenter la  
35 valeur de la conversion.

De plus, il est possible d'atteindre toutes les valeurs de conversion entre 0 et 75 %, en faisant varier la température de réaction entre 300 et 510 °C.

Ceci s'accompagne alors d'une chute de la sélectivité en isomérisation : aux taux de conversion très faibles, elle est proche de 100 %, alors qu'elle n'est plus que de 4,5 % à 510 °C pour une conversion de 75 % (cf. tableau 3).

- 5 Une fois que le catalyseur est préparé sous hydrogène à une température de réduction donnée, on peut obtenir des produits différents pour un réactif donné en changeant uniquement la température de la réaction.

Exemple 1 : Catalyseur C4 (5 couches) préparé après réduction sous hydrogène à 510 °C pendant 40 heures ; réactif : méthyl-2 pentane.

- 10 Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T réaction °C	Activité %	Sélectivité en isomères %
350	8	95
330	3,6	97
300	1,2	100
315	2,3	98
380	12	81
350	8	94
400	15	68
420	16	49
460	26	15
510	75	4,5

Tableau 3 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C4 (5 couches).

- 15 Les températures indiquées dans le tableau 3 sont classées par ordre chronologique de haut en bas, la première température (350°C) correspondant donc à la première température de réaction testée.

- 20 On observe qu'un retour à 350°C (6ème valeur) entraîne un retour sensiblement aux mêmes valeurs d'activité et de sélectivité en isomères (respectivement 8% et 94 % contre 8% et 95 %) trouvées pour la même température lors de la première mesure : le système catalytique est donc parfaitement stable.

Exemple 2 : Catalyseur C4 (WO<sub>3</sub> (5 couches)/TiO<sub>2</sub>) : réactif : méthyl-4 pentène-1.

5 Les résultats concernant l'évolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C4 vis-à-vis de cette nouvelle molécule sonde sont résumés dans le tableau suivant :

T réaction °C	Activité %	Sélectivité en isomères %
350	58	92
250	57	90

Tableau 4 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en fonction de la température de réaction pour le catalyseur C6.

10 Des résultats comparables sont obtenus dans le cas du MoO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>.

Les catalyseurs de la présente invention sont particulièrement utiles dans le domaine de la chimie organique et en particulier dans la pétrochimie.

15 Les catalyseurs décrits dans la présente invention peuvent intervenir dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques saturés, en particulier d'alcanes ainsi que dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques mono ou poly-insaturés, en particulier d'alcènes ou d'alcynes.

20 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés aux dessins annexés. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en  $\text{TiO}_2$ , un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type  $\text{MO}_2$  obtenus par réduction du ou des oxydes  $\text{MO}_3$  correspondants.
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène  $\text{WO}_2$ .
4. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de molybdène  $\text{MoO}_2$ .
5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les oxydes métalliques  $\text{MO}_3$  réduits en  $\text{MO}_2$  sont déposés sur un support en  $\text{TiO}_2$  lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ .
6. Catalyseur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit substrat est préférentiellement de la silice  $\text{SiO}_2$  ou de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre  $380^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min et contenant en volume entre 90% et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène.
8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur.
9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé gazeux hydrocarboné est présent sous une pression partielle comprise entre 5 torrs et 15 torrs, de préférence égale à 6 torrs.
10. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sont déposés en couches atomiques sur

le matériau support avant d'être réduits en  $\text{MO}_2$ , cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le nombre de couches atomiques de  $\text{MO}_2$  présentes sur le matériau support est  
5 compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5.

12. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient de 5,4 % à 27 % en masse de  $\text{MoO}_3$ , soit l'équivalent de 4,8 % à 24 % en masse de  $\text{MoO}_2$ .

13. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient entre 6 % et 30 % en masse de  $\text{WO}_3$ , soit  
10 l'équivalent de 5,7 % à 28 % en masse de  $\text{WO}_2$ .

14. Procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes  $\text{MO}_3$   
15 avec du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ , ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25 %, et préférentiellement égale à 22%,

- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et  
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  ainsi  
20 déposés en oxydes  $\text{MO}_2$  correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_3$ .

15. Procédé d'obtention selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes  $\text{MO}_3$  se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  broyés avec le  $\text{TiO}_2$  ou le  $\text{TiO}_2$  déposé sur  
25 un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ .

16. Procédé d'obtention d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- laver le support brut, le sécher puis le calciner,  
- broyer le solide obtenu, puis le tamiser,  
30 - déposer l'oxyde ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sur le matériau support constitué par du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ , par imprégnation dudit matériau support avec une solution d'un ou plusieurs sels du métal M,

- calciner le produit obtenu pour donner lieu à la formation du ou des  
35 oxydes  $\text{MO}_3$ , et

- réduire, de préférence à 510 °C, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  en oxydes  $\text{MO}_2$  correspondants par passage d'un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_3$ .

5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que seules les particules de diamètre compris entre 80  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  sont conservées à l'issu du tamisage.

10 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que l'imprégnation du ou des sels du métal M se fait pendant 2 à 4 heures, de préférence 3 heures, à une température comprise entre 50 °C et 90 °C, de préférence à 70 °C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que pour l'obtention de  $\text{WO}_3$  puis  $\text{WO}_2$  on utilise comme sel de tungstène, préférentiellement du  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que pour l'obtention de  $\text{MoO}_3$  puis  $\text{MoO}_2$  on utilise comme sel de molybdène, préférentiellement du  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que l'imprégnation du matériau support se fait à pH constant compris entre 1 et 4, de préférence à un pH égal à 2.

20 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que la solution de sel de métal est en excès par rapport au support qui doit être imprégné, ledit excès étant évaporé après l'imprégnation dans une étuve à une température comprise entre 80 °C et 120 °C, de préférence à 100 °C, pendant 10 à 14 heures, de préférence pendant 12 heures.

25 23. Procédé d'obtention selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, caractérisé en ce que le nombre de couches atomiques d'oxyde(s)  $\text{MO}_3$  déposées sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et de préférence égal à 5.

30 24. Procédé d'obtention selon l'une quelconque des revendications 14 à 23, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

35 25. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, éventuellement obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 24, caractérisé en ce que le catalyseur intervient dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques saturés, en particulier d'alcanes.

26. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, éventuellement obtenu par un procédé selon l'une

quelconque des revendications 14 à 24, caractérisé en ce que le catalyseur intervient dans des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse de composés organiques mono ou poly-insaturés, en particulier d'alcènes ou d'alcynes.



compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min, et contenant en volume entre 90 % et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène. Dans ces conditions, l'activité catalytique apparaît à partir de 6 heures de réduction.

5 Dans un autre mode de réalisation, particulièrement pratique pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise, la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur. A titre d'exemples non limitatifs, de tels composés  
10 hydrocarbonés gazeux destinés à réagir avec ledit catalyseur peuvent être le méthyl-2 pentane, le n-heptane, le méthyl-4 pentène-1...

Egalement à titre d'exemple, le composé hydrocarboné gazeux peut être présent dans le mélange sous une pression partielle comprise entre 666,6 Pa (5 torrs) et 1999,8 Pa (15 torrs), de préférence égale à 799,9 Pa (6 torrs).

15 D'une manière avantageuse, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sont déposés en couches atomiques sur le matériau support avant d'être réduits en  $\text{MO}_2$ , cette réduction n'affectant pas le nombre de couches atomiques.

Pour obtenir les meilleurs résultats catalytiques possibles en termes de sélectivité et de conversion, le nombre de couches atomiques de  $\text{MO}_2$  présentes  
20 sur le matériau support est compris entre 1 et 8, et préférentiellement égal à 5. Ceci correspond dans la pratique à des catalyseurs contenant de 5,4 à 27 % en masse de  $\text{MoO}_3$ , soit l'équivalent de 4,8 à 24 % en masse de  $\text{MoO}_2$  ou entre 6 et 30 % en masse de  $\text{WO}_3$ , soit l'équivalent de 5,7 à 28 % en masse de  $\text{WO}_2$ .

Conformément à une première variante de réalisation, un catalyseur  
25 selon l'invention est obtenu par simple mélange mécanique de  $\text{MO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ .

Ainsi, selon un premier procédé d'obtention conforme à la présente invention, on effectue les étapes suivantes consistant à :

- préparer un mélange mécanique d'un ou plusieurs oxydes  $\text{MO}_3$  avec du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat présentant une surface spécifique  
30 plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ , ledit mélange ayant une teneur en métal M comprise entre 5 % et 25%, et préférentiellement égale à 22 %,

- broyer le mélange obtenu à l'étape précédente, et  
- réduire, de préférence à 460 °C, le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  ainsi déposés en oxydes  $\text{MO}_2$  correspondants par passage d'un flux gazeux contenant  
35 au moins de l'hydrogène sur le ou lesdits oxydes  $\text{MO}_3$ .

De cette manière, l'étape de dépôt de l'oxyde ou des oxydes  $\text{MO}_3$  se fait en mélangeant mécaniquement le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  broyés avec le  $\text{TiO}_2$  ou

- 12 -

Bien entendu, un catalyseur à base de molybdène peut être obtenu sur le même schéma que celui utilisé dans l'exemple du catalyseur à base de tungstène.

#### Tests catalytiques

5 Afin d'évaluer les capacités des catalyseurs synthétisés, des tests catalytiques ont été effectués sur le bâti représenté schématiquement sur la figure 1, ce bâti servant également dans la réduction des oxydes.

10 Un hydrocarbure comme le méthyl-2 pentane a été utilisé comme molécule sonde pour déterminer la température de réduction à partir de laquelle l'activité du catalyseur se stabilise. La réaction a toujours été effectuée à 350 °C, excepté dans le cas où la réduction a eu lieu à une température inférieure : dans ce cas, la température de réaction était la température de réduction.

15 L'hydrocarbure éventuellement ajouté au flux d'hydrogène est injecté dans un piège réfrigéré à l'anisole fondant (-37,5 °C), ce qui permet d'assurer une pression partielle en hydrocarbure d'environ 666,6 Pa (5 torrs). Le flux d'hydrogène utilisé était de 0,03 l/min, de façon à assurer un temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur d'environ 6 minutes.

20 En sortie du réacteur, le mélange d'hydrogène et d'hydrocarbure est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en ligne. A cette fin, une colonne capillaire de 50 m de long et de 0,53 mm de diamètre intérieur a été employée. Celle-ci est éluée à l'hélium (0,00122 l/min, soit une vitesse linéaire de 0,0927 m/s), la phase stationnaire étant constituée de diméthylpolysiloxane.

25 Le programme de température appliqué à la colonne comprend un premier palier de 20 mn à 35 °C, suivi d'une montée en température linéaire à raison de 25 °C/min, puis un troisième palier à 110 °C pendant 30 min.

Le chromatographe utilisé est muni d'un détecteur à ionisation de flamme, alimenté par un mélange air/hydrogène, et stabilisé à 200 °C, alors que l'injecteur est maintenu à 150 °C.

30 Le spectre obtenu par CPG est ensuite dépouillé afin de permettre le calcul des distributions des produits, de la sélectivité et de l'activité, ainsi que des vitesses de réaction.

#### Etude des catalyseurs C1 et C2 obtenus par mélange mécanique (teneurs en tungstène correspondant à une monocouche de WO<sub>3</sub> sur TiO<sub>2</sub>)

35 L'étude du comportement des catalyseurs, auxquels ont été appliqués des paliers d'une heure à des températures croissantes, montre qu'une activité significative n'est observable qu'à une température de réduction de 460 °C. Les catalyseurs ont donc été étudiés en fonction du temps de réduction à 460 °C. Les

- 13 -

courbes de la figure 2 rassemblent l'essentiel des résultats concernant le catalyseur avant et après calcination pendant 12 h à 500 °C.

La figure 2 montre également l'influence de l'étape de calcination dans la préparation du catalyseur, qui est responsable d'une baisse de l'activité pour des temps de réduction importants. Toutefois, les deux catalyseurs C1 et C2  
5 présentent une sélectivité en isomérisation très élevée proche de 90 %.

Etude du catalyseur supporté C3 (dépôt de l'équivalent d'une monocouche de  $WO_3$ ), obtenu par imprégnation à pH non contrôlé.

Comme dans les cas précédents, le catalyseur a tout d'abord été  
10 soumis à des paliers d'une heure à des températures croissantes. Le catalyseur a ainsi été testé dans une gamme de températures, variant de 380 °C à 700 °C. Toutefois, les inventeurs n'ont pas relevé de valeurs de conversion comparables à celles obtenues pour le catalyseur C4 étudié ci-après.

A ce sujet il convient d'observer que le fait d'opérer à des  
15 températures aussi élevées que 700 °C peut conduire à l'obtention de  $TiO_2$  sous forme rutile.

Etude du catalyseur supporté C4, obtenu par imprégnation à pH contrôlé et évaporation de l'excès de solution.

Des tests (cf. figure 3) ont aussi été réalisés sous flux d'hydrogène,  
20 sur 50 mg de catalyseur, et en imposant une pression partielle de méthyl-2 pentane (molécule sonde) de 893,3 Pa (6,7 torrs). La température de réaction de départ était de 350 °C. Dans un premier temps, l'évolution de la surface en fonction du temps de réduction jusqu'à 2400 minutes a été étudiée. Sur la figure 3, certains points de mesure correspondent à une température de réduction différente de 460  
25 °C, cette température étant alors reportée sur le graphique.

Dans un deuxième temps, l'activité lors de paliers successifs, à des températures décroissantes de 510 °C à 250 °C a été mesurée.

Par ailleurs, l'activité du catalyseur C4 a également été testée à  
différents stades du processus, pour l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 (cf.  
30 tableau 4).

Lorsque la charge métallique est portée à 22 % de tungstène, soit l'équivalent de cinq couches atomiques (catalyseur C4), les valeurs observées sont respectivement de 8 % et 95 %, pour la conversion et la sélectivité. A charge métallique égale, l'imprégnation du support à pH acide permet d'augmenter la  
35 valeur de la conversion.

De plus, il est possible d'atteindre toutes les valeurs de conversion entre 0 et 75 %, en faisant varier la température de réaction entre 300 et 510 °C.

## REVENDICATIONS

1. Catalyseur bifonctionnel polyvalent, caractérisé en ce qu'il contient, sur un support en  $\text{TiO}_2$ , un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques de type  $\text{MO}_2$  obtenus par réduction du ou des oxydes  $\text{MO}_3$  correspondants.

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les métaux formant le ou les oxydes  $\text{MO}_2$  sont choisis dans le groupe formé par W et Mo.

3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de tungstène  $\text{WO}_2$ .

4. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique obtenu par réduction sur son support est le dioxyde de molybdène  $\text{MoO}_2$ .

5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les oxydes métalliques  $\text{MO}_3$  réduits en  $\text{MO}_2$  sont déposés sur un support en  $\text{TiO}_2$  lui-même déposé sur un substrat présentant une surface spécifique plus importante que celle de  $\text{TiO}_2$ .

6. Catalyseur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit substrat est préférentiellement de la silice  $\text{SiO}_2$  ou de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant au moins de l'hydrogène et à une température comprise entre  $380^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ , pendant au moins 6 heures, pour un débit de gaz compris entre 0,010 l/min et 0,050 l/min, de préférence de 0,030 l/min et contenant en volume entre 90% et 100 % d'hydrogène, de préférence 99 % d'hydrogène.

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réduction se fait sous un flux gazeux contenant, en plus de l'hydrogène, un composé hydrocarboné gazeux destiné à réagir dans une réaction catalysée par ledit catalyseur.

9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé gazeux hydrocarboné est présent sous une pression partielle comprise entre 666,6 Pa et 1999,8 Pa, de préférence égale à 799,9 Pa.

10. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le ou les oxydes  $\text{MO}_3$  sont déposés en couches atomiques sur

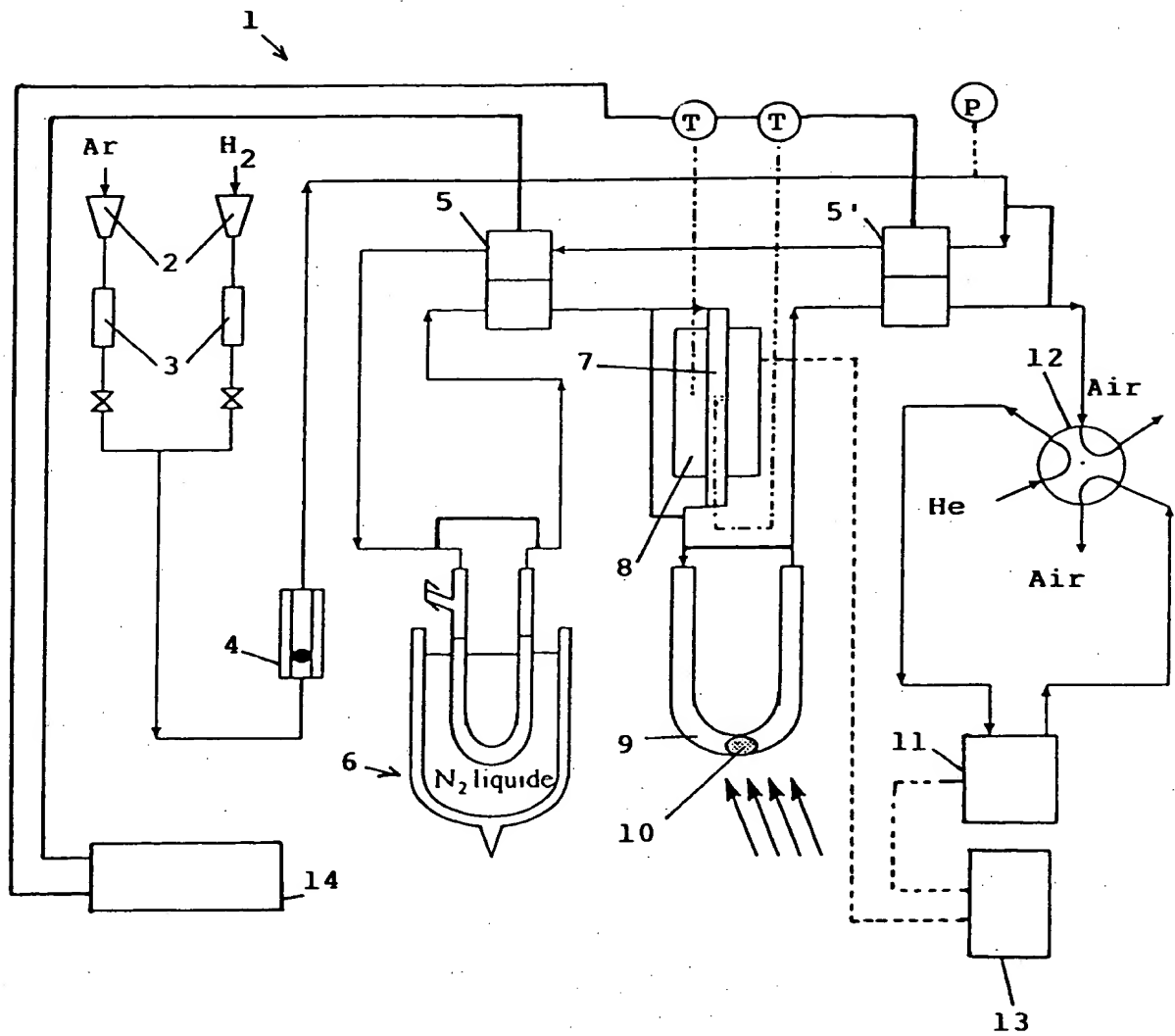


FIGURE 1

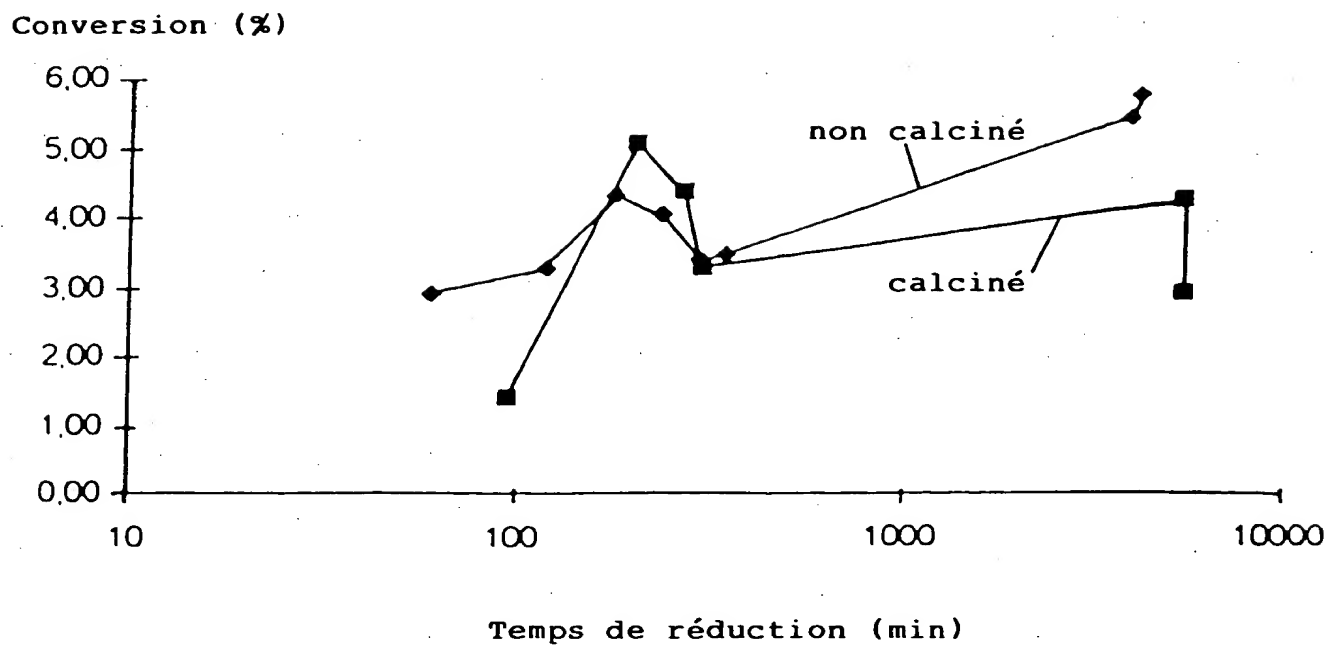


FIGURE 2

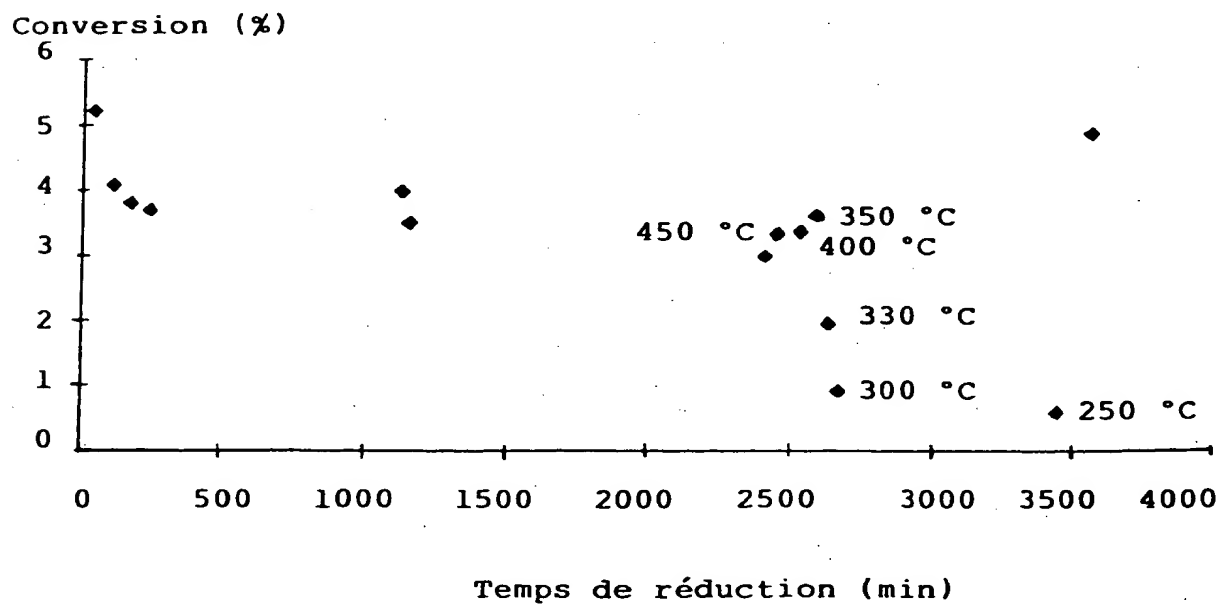


FIGURE 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**